

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-256008

(43)Date of publication of application : 13.09.1994

(51)Int.Cl.

C01B 31/00  
B01J 2/00  
C07C 19/08  
C09C 1/00  
C09C 1/56  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/00  
C09D 5/24  
G03G 9/08  
G03G 9/113  
G03G 15/20  
G03G 15/20  
// C08K 3/04

(21)Application number : 05-008188

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 21.01.1993

(72)Inventor : YAMANA MASAYUKI  
KITAHARA TAKAHIRO  
ISOGAI TOSHIHIRO

(30)Priority

Priority number : 04297450  
04347165

Priority date : 06.11.1992  
25.12.1992

Priority country : JP

JP

## (54) FLUORINATED CARBON PARTICLE AND ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide fluorinated carbon particles having excellent dispersibility and powder fluidity.

CONSTITUTION: Fluorinated carbon particles comprise  $\geq 50\%$  based on the whole particles of particles having  $0.01-50\mu\text{m}$  number-average particle diameter and particle diameters with a particle size distribution within  $\pm 20\%$  the number-average particle diameter and have 1.7-2.5 true specific gravity, 0.001-0.5 F/C of the whole particles and F/C of the surface of the above-mentioned particles which are always larger than F/C of the whole particles and are 0.1-2.0. The fluorinated carbon particles are obtained by reacting carbon particles with fluorine at  $350-600^\circ\text{C}$  for 1 minute to 6 hours. The fluorinated carbon particles are useful as a single material or a composite material for water repellent, oil repellent, nontackifier, solid lubricant, electrical conductivity impartor, additive for toner for electrostatic image development, additive for coating film layer made of resin for carrier for electrostatic image development, composite material for sealing roller, phosphoric acid type fuel cell, air/zinc cell, nickel/ hydrogen storage battery.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

inis Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256008

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/00				
B 0 1 J 2/00	B			
C 0 7 C 19/08		9280-4H		
			G 0 3 G 9/ 08	3 7 4
			9/ 10	3 6 1
			審査請求 未請求 請求項の数27	OL (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-8188	(71)出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22)出願日	平成5年(1993)1月21日	(72)発明者	山名 雅之 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(31)優先権主張番号	特願平4-297450	(72)発明者	北原 隆宏 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(32)優先日	平4(1992)11月6日	(72)発明者	磯貝 智弘 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平4-347165		
(32)優先日	平4(1992)12月25日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 フッ化カーボン粒子およびその製法ならびに用途

(57)【要約】

【目的】 優れた分散性と粉末流動性を有するフッ化カーボン粒子を提供すること。

【構成】 数平均粒子径が0.01~50 $\mu$ mであり、粒度分布が数平均粒子径の上下20%以内の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上であり、真比重が1.7~2.5であり、前記粒子全体のF/Cが0.001~0.5であり、前記粒子表面のF/Cが前記粒子全体のF/Cより常に大きく0.1~2.0であるフッ化カーボン粒子。このフッ化カーボン粒子は、カーボン粒子を350~600℃で1分間~6時間フッ素と反応させることによりえられる。このフッ化カーボン粒子は単独または複合材料として撥水・撥油剤、非粘着性付与剤、固体潤滑剤、導電性付与剤、静電像現像用トナーの添加剤、静電像現像用キャリアの樹脂材製被覆層の添加剤、定着ローラ用複合材料、リン酸型燃料電池、空気/亜鉛電池、ニッケル/水素蓄電池として用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均粒子径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、粒度分布が該数平均粒子径の上下20%の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上であり、真比重が $1.7 \sim 2.5$ であり、炭素原子に対するフッ素原子の原子比を $F/C$ で表わすとき、前記粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.5$ であり、前記粒子表面の $F/C$ が、前記粒子全体の $F/C$ より常に大きく $0.1 \sim 2.0$ であるフッ化カーボン粒子。

【請求項2】 粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.3$ で、粒子表面の $F/C$ が $0.3 \sim 2.0$ である請求項1記載の粒子。

【請求項3】 粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.2$ で、粒子表面の $F/C$ が $0.3 \sim 2.0$ である請求項1記載の粒子。

【請求項4】 円形度が $0.8 \sim 1.0$ である請求項1、2または3記載のフッ化カーボン粒子。

【請求項5】 数平均粒子径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、粒度分布が該数平均粒子径の上下20%の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占めるカーボン粉末を $350 \sim 600^\circ\text{C}$ に予熱し、ついでフッ素ガスを導入し、当該カーボン粒子とフッ素ガスを前記範囲の温度下で反応させる請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子の製法。

【請求項6】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子からなる撥水・撥油剤。

【請求項7】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子からなる非粘性付与剤。

【請求項8】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子からなる固体潤滑剤。

【請求項9】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子からなる導電性付与剤。

【請求項10】 数平均粒子径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、該数平均粒子径の上下20%の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占め、真比重が $1.7 \sim 2.5$ であり、前記粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.3$ であり、前記粒子表面の $F/C$ が前記粒子全体の $F/C$ より常に大きく $0.1 \sim 2.0$ であるフッ化カーボン粒子からなる静電像現像用トナー添加剤。

【請求項11】 数平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項10記載の静電像現像用トナー添加剤。

【請求項12】 粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.2$ で、粒子表面の $F/C$ が $0.3 \sim 2.0$ である請求項10または11記載の静電像現像用トナー添加剤。

【請求項13】 円形度が $0.8 \sim 1.0$ である請求項10、11または12記載の静電像現像用トナー添加剤。

【請求項14】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子からなる静電像現像用キャリアの被覆層添加剤。

【請求項15】 数平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請

求項14記載の静電像現像用キャリアの被覆層添加剤。

【請求項16】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子が樹脂、ゴム、金属、セラミック、カーボン、オイル、有機溶剤、水または水溶液に添加分散されてなる複合材料。

【請求項17】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子が樹脂、ゴム、金属、セラミックまたはカーボンの固体材料に添加分散されてなる複合材料。

【請求項18】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子がオイル、有機溶剤、水または水溶液の液体材料に添加分散されてなる複合材料。

【請求項19】 請求項16、17または18記載の複合材料がフィルム、塗料、グリース、トナー、キャリアまたはメッキ液の形態である複合材料。

【請求項20】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子が樹脂、ゴムに添加分散されてなる複合材料により、また該複合材料によりなるフィルムまたは塗料の形態で被覆された定着ローラ。

【請求項21】 請求項1、2、3または4記載のフッ化カーボン粒子により樹脂、ゴム、金属、セラミックまたはカーボン粒子が被覆されてなる微粒子複合材料。

【請求項22】 衝撃式表面改質装置または高速攪拌混合器（乾式法）により衝撃混合または混合攪拌されてえられた請求項21記載の微粒子複合材料。

【請求項23】 請求項21または22記載の微粒子複合材料を静電付着させ、しかるのち熱処理することにより被覆を生じさせる定着ローラの製造法。

【請求項24】 請求項1、2、3、4、16、17、21または22記載のフッ化カーボン粒子または複合材料を含む層が電極表面に形成されてなるガス拡散電極。

【請求項25】 請求項24記載のガス拡散電極を使用するリン酸型燃料電池。

【請求項26】 請求項24記載のガス拡散電極を使用する空気電池。

【請求項27】 請求項1、2、3、4、16、17、21または22記載のフッ化カーボン粒子または複合材料を用いて形成された負極を使用するアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なフッ化カーボン粒子およびその製法ならびにその撥水・撥油剤、非粘性付与剤、固体潤滑剤、導電性付与剤、種々の形態の複合材料、静電像現像用のトナー添加剤やキャリア被覆層添加剤、定着ローラ、リン酸型燃料電池、空気/亜鉛電池、ニッケル/水素蓄電池としての応用に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ化カーボンは粉体状の種々の炭素材料をフッ素化してえられ、固体粉末として存在する。フッ化カーボンはきわめて低い表面エネルギーをもち、また、雰囲気によらず過酷な条件においてもその優れた特

性を示すことから、撥水、撥油剤、離型剤、非粘着剤、固体潤滑剤などの広範な分野において優れた工業材料として評価されている。

【0003】フッ化カーボンのこの優れた性質を利用しようとするばあい、フッ化カーボン粒子を単独で粉末のまま使用するよりも、通常、たとえば、フッ化カーボン粉体を樹脂やゴムなどの材料中に添加・分散させるか、オイル、グリース、有機溶剤あるいは水溶液などの液体に分散させるか、または他の粉体との微粒子複合材料として利用するのが一般的である。

【0004】しかしながら、このようにフッ化カーボン粉体を他の材料と複合化することにより、前記の優れた諸性質を利用しようとするばあい、フッ化カーボン粉体を他の材料に均一かつ安定に分散させることが困難であるため、所望の性質が十分に活かされないという問題がある。

【0005】それは、一般的に市販されている従来のフッ化カーボン粒子は粒子の内部まで高度にフッ素化され粒子全体がフッ化カーボンとなっているため、(1)比重が2.5～3.0と高くなること、また、(2)黒鉛の微結晶の(001)面の面間隔が0.34ナノメートルであるのに対し、フッ素化によりフッ化カーボンになると面間隔が0.6から0.9ナノメートルに拡大することによりそのフッ素化工程中において粒子全体に至が生じ不規則な崩壊が起こり、粒度分布が非常に広く、かつ粒子の形状が不規則であることなどが原因となり、その分散性や粉末流動性に劣るものと考えられる。

【0006】比重が低く、粘度分布の狭いフッ化カーボン粒子をうることであれば、分散媒との比重差を小さくすることができ分散性を向上させる観点から好都合である。たとえば、低比重のフッ化カーボン粒子であると考えられるものとして特開昭50-142968号公報には、フッ素含有率が35から55重量%〔炭素原子に対するフッ素原子の原子比(以下、単にF/Cという)が0.34～0.77に相当〕のフッ化カーボン粒子が開示されている。

【0007】しかし、この範囲の高F/Cをもつフッ化カーボン粒子は結晶の(001)面間隔が最も拡大した状態となるため、前述のように粒子の崩壊が起こり、他の材料に分散させて使用するばあいには分散性に問題が残る、その優れた潤滑性を活かすことはできない。

【0008】また炭素表面を-80～50℃においてフッ素ガスで処理する複合材料用改質炭素材料も知られている(特公平4-38686号公報)。しかし、前記材料の表面には、フッ化カーボンは生成しておらず、親水性に寄与する半イオニックな弱いC-F結合が生じているのみであり、したがってフッ化カーボンのもつ撥水性を示さず、むしろ原料炭素材料に比べ、より親水性化する(第16回フッ素化学討論会講演予稿集、16頁、平成3年9月20日発行、フッ素化学懇談会、同第17回予稿集、21～22

頁、平成4年9月21日発行)ものである。

【0009】また表面および表面層気孔部の一部または全部がフッ化カーボンで構成された原子炉用黒鉛材料(特公昭56-31283号公報)もあるが、これは黒鉛成形体に関するものであり、他の材料に添加して用いるフッ化カーボン粉体とは異なるものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした問題点に鑑みなされたものであり、粒子全体のF/Cを低く保ち、粒子表面のF/Cを高くして低比重のフッ化カーボン粒子とすることにより、従来のフッ化カーボン粒子が備えている撥水性、撥油性、潤滑性、非粘着性、防濡性および防汚性を備えるとともに、従来のフッ化カーボン粒子になかった優れた分散性と粉末流動性、さらにはコントロール可能な導電性および帯電特性を有する新規なフッ化カーボン粒子を提供することを目的とする。

【0011】本発明は、また、高価なフッ素の使用量が少なくすむ新規フッ素化カーボン粒子を製造するための方法を提供することを目的とする。

【0012】本発明は、また、その新規フッ化カーボンの応用として、撥水・撥油剤、非粘着性付与剤、固体潤滑剤、および導電性付与剤を提供することを目的とする。

【0013】本発明は、さらに他の種々の材料と種々の形態で複合されてなる複合材料を提供することを目的とする。

【0014】本発明は、また、静電像現像用のトナーのキャリア表面への付着量を少なくし、感光体表面に残留したトナーのクリーニング性を向上させる効果が優れたトナー添加剤を提供することを目的とする。

【0015】本発明は、さらに、耐摩耗性とトナースペント性に優れたトナー帯電量にばらつきを生じさせない静電像現像用キャリアをうるためのキャリア被覆層添加剤を提供することを目的とする。

【0016】本発明は、また、ホットオフセットも静電オフセットも生じさせない静電像現像用の定着ローラを提供することを目的とする。

【0017】本発明は、また、内部抵抗が小さく、かつ長寿命なリン酸型燃料電池用あるいは空気電池用のガス拡散電極を提供することを目的とする。

【0018】本発明は、また、急速充電性能にすぐれ、かつ充放電サイクル寿命の長い、水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、数平均粒子径が0.01～50μmであり、粒度分布が該数平均粒子径の上下20%の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占め、真比重が1.7～2.5であり、前記粒子全体のF/Cが0.001～0.5、好ましくは0.001～0.3、特に

好ましくは0.001～0.2であり、前記粒子表面のF/Cが前記粒子全体のF/Cより常に大きく0.1～2.0、好ましくは0.3～2.0であるフッ化カーボン粒子に関する。

【0020】本発明のフッ化カーボン粒子はいわゆるコア・シェル構造をもった粒子であり、実質的に炭素質のコア部とフッ化カーボンの量の多い薄いシェル部を有し、シェル部のF/Cがコア部より、常に大きいものである。

【0021】そして本発明のフッ化カーボン粒子がシェル部のF/Cが大きいにもかかわらず崩壊しにくいのは、フッ化カーボンがシェル部に比較的多量に存在するため、歪がごく表層のみにとどまり、前述した従来技術のごとく歪が粒子の奥深くまで進まず、粒子全体へ崩壊がおよばないためであろうと考えられる。

【0022】また、本発明でえられるフッ化カーボンはX線分析によると、(001)面に相当する回折角付近において明確なピークはえられにくく、たとえられるばあいでもブロードなピークである。これは原料炭素の種類にもよるが、おそらく、本発明のフッ化カーボンが粒子の表層に薄く存在しているため、ピークとして現われにくいものと考えられる。

【0023】本発明におけるフッ化カーボンとは、通常種々の炭素材料にフッ素を反応させてえられるもので、炭素原子とフッ素原子とが化学的に共有結合した無機高分子フッ化カーボンから実質的になるものである。

【0024】本発明のフッ化カーボン粒子の数平均粒子径は0.01～50 $\mu$ mである。数平均粒子径がより小さくなると、2次凝集する傾向が強くなり、使用時、材料中に均一に分散させることが困難となり、より大きくなると、分散性がわるくなる傾向がある。好ましい範囲は0.01～20 $\mu$ mであり、より好ましい範囲は0.1～10 $\mu$ mである。

【0025】本発明において、粒度分布および数平均粒子径は、つぎのようにして測定される。

【0026】電子顕微鏡写真上の無作為に選択した100個の粒子の粒子径を測定し、個々の粒子径の粒子数から粒度分布がわかる。つぎにその粒度分布から数平均粒子径を算出する。

【0027】本発明のフッ化カーボン粒子は、数平均粒子径の上下20%以内の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占めるような粒度分布を有する。粒度分布がこれより広くなると、表面および全体のF/Cが不均一となり、所望のF/Cを有する粒子のほかに、F/Cの高すぎるまたは低すぎる粒子が混在することになる。好ましい粒度分布は、数平均粒子径の上下20%の範囲の粒子が全体の60%以上であり、より好ましくは、前記粒子が全体の70%以上である。

【0028】本発明のフッ化カーボン粒子は、真比重が1.7～2.5である。真比重の下限は原料炭素の真比重に

よる。真比重が2.5より大きくなると、フッ化カーボンは球形を保つことができないし、分散性も劣る。好ましい真比重は、1.7～2.3であり、より好ましい真比重は1.7～2.0である。

【0029】フッ化カーボン粒子の真比重は、たとえば、千原秀昭編「物理化学実験法」第3版、東京化学同人(1988)、108～109頁に記載のエタノールを使用し比重びん中で秤量して測定する一般的な方法により測定される。

【0030】粒子全体のF/Cは0.001と0.5の間である。このF/Cがより小さくなると、フッ化カーボンの量が不十分となり所望の性能をえられず、より大きくなると、粒子が崩壊しはじめ球形を保持できず分散性がわるくなる。好ましいF/Cは、0.001と0.3の間であり、より好ましいF/Cは、0.001と0.2の間である。

【0031】本発明において、粒子全体のF/Cは、つぎのようにして測定される。

【0032】フッ化カーボン粒子を、助燃剤 $\text{Na}_2\text{O}_2$ およびポリエチレンフィルムとともに、酸素を充填したフラスコ内で燃焼し、発生したフッ化水素HFを水に吸収させる。フッ化物イオンメータ(オリオン社製:イオンアナライザ901)により発生したHFの量を測定する。この値から、フッ化カーボン粒子の残部はすべて炭素とみなして、フッ素原子数と炭素原子数との比F/Cを算出する。この値を粒子全体のF/Cとする。

【0033】本発明におけるフッ化カーボン粒子表面のF/Cは、つぎのようにして測定してえられた値で定義されるものとする。

【0034】X線光電子分光装置(株)島津製作所製:ESCA-750)を用いてフッ化カーボン粒子の $\text{F}_{1s}$ スペクトル(680～700 eV)と $\text{C}_{1s}$ スペクトル(280～300 eV)を測定する。各スペクトルに対応するチャートの面積の比によってフッ化カーボン粒子の表面のフッ素原子数と炭素原子数との比F/Cを求める。

【0035】粒子表面のF/Cは、具体的には、0.1～2.0、好ましくは0.3～2.0、より好ましくは0.5～1.5である。

【0036】本発明のフッ化カーボン粒子は、分散性および粉末流動性に優れるが、これらの性質は粒子の形状が球形に近いほど優れている。粒子の形状が球形にどれだけ近いかを表わす指標として粒子の円形度が用いられる。本発明のフッ化カーボン粒子は、この円形度が、通常0.5～1.0、好ましくは0.8～1.0である。

【0037】本発明のフッ化カーボン粒子の円形度は、(粒子の投影面積と同一面積を有する円の円周長さ)/(粒子の投影像の輪郭の長さ)と定義され、詳細は、久保輝一郎他編、「粉体 理論と応用」第2版、50頁、丸善(1979)に記載されている。具体的には、たとえば、画像解析装置(日本アビオニクス(株)製:TVIP-4100II)を用いて測定できる。粒子が完全な球形

のばあい円形度は1.0であり、粒子が偏平になったり凸凹になると円形度は小さくなる。

【0038】本発明のフッ化カーボン粒子の製造は、数平均粒子径が $0.01\sim 50\mu\text{m}$ であり、数平均粒子径の上下20%以内の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占めるカーボン粒子を予め $350\sim 600^\circ\text{C}$ に加熱し、フッ素ガスを導入し、カーボン粒子とフッ素を前記範囲の温度で所定の時間反応させることによりカーボン粒子をフッ素化することにより行なわれる。

【0039】本発明においてカーボン粒子を予め反応温度に加熱しておくのは、カーボン粒子の表面を一定温度で短時間にフッ素化するためである。予め予熱しないばあいには、低い温度から順次フッ素化をすることになり、本発明のフッ化カーボン粒子をうることはできない。

【0040】本発明の製法において、所定の条件を備えたカーボン粒子が、フッ素存在下に $350\sim 600^\circ\text{C}$ の温度で所定の時間フッ素化される。反応温度が $350^\circ\text{C}$ より低いと、カーボン粒子の表面とフッ素が充分反応せず、 $600^\circ\text{C}$ より高いと、フッ化カーボン粒子の生成よりも熱分解が優先しておこる傾向がある。反応時間は反応温度によるが、より短いと、カーボン粒子の表面を均一に充分なフッ化カーボンとすることができず、より長いと、カーボン粒子内部までフッ素化が進み、粒子が崩壊し不定形となる傾向がある。好ましい反応温度は、カーボン粒子の種類、粒径によって異なるが、 $400\sim 550^\circ\text{C}$ 、より好ましい反応温度は、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ である。反応時間は通常1分間～6時間、好ましい反応時間は5分間～3時間、より好ましくは10分間～2時間である。

【0041】本発明の製法によれば、特定の反応条件下で比較的短時間で反応を行なうので、えられるフッ化カーボン粒子はコア部のF/Cが低くカーボン粒子の表面(シェル部)のF/Cが高くなる。

【0042】フッ素ガスは、通常窒素、アルゴン、ヘリウム、空気などで2～100モル%に希釈して導入される。好ましい希釈濃度は2～50モル%、より好ましくは5～20モル%である。希釈ガスには、必要に応じ、酸素、四フッ化炭素、フッ化水素などを添加してよい。反応後は、フッ素ガスをただちに不活性ガスに置換し、フッ化カーボン粒子を冷却する。

【0043】本発明の製法で用いられる原料カーボン粒子としては、目的のフッ化カーボン粒子と同等の円形度のものが用いられる。カーボン粒子の円形度は、通常0.5～1.0、好ましくは0.8～1.0である。

【0044】本発明の製法においてフッ素化されるカーボン粒子として、たとえば、メソカーボンマイクロピズ(MC)(大阪ガス(株)製の $2800^\circ\text{C}$ 熱処理品。数平均粒子径： $6\sim 20\mu\text{m}$ 、粒度分布：平均粒子径の上下20%に入る粒子径を有する粒子が50%、円形度：0.7～0.8、真比重：2.1～2.2)、ファインサーマル(FT)

(旭カーボン(株)製。数平均粒子径： $0.09\mu\text{m}$ 、粒度分布：平均粒子径の上下20%に入る粒子が70%、円形度：0.9～1.0、真比重：1.8～1.9)、ミディアムサーマル(コロンビアカーボン社製。数平均粒子径： $0.35\mu\text{m}$ 、粒度分布：数平均粒子径の上下20%に入る粒子が60%、円形度：0.9～1.0、真比重：1.8～1.9)、アセチレンブラック(デンカブラック、電気化学工業(株)製。数平均粒子径： $0.04\mu\text{m}$ 、粒度分布：数平均粒子径の上下20%に入る粒子が70%、円形度：0.9～1.0、真比重：1.8～1.9)およびファーンズブラックなどをあげることができる。

【0045】本発明のフッ化カーボン粒子は、粉末流動性に優れ、単独で用いるときはもちろん、樹脂、ゴム、フィルム、塗料、油、水溶液、グリースなどのほか各種無機材料、各種金属材料などに添加、使用される際にもその取扱性が好ましく、また前述のごとくその分散性に優れる。

【0046】撥水性を利用する用途としては、たとえばフィルムの添加剤、樹脂の添加剤、塗料の添加剤、ゴムの添加剤、および分散メッキ液への添加剤があげられ、具体例として、たとえば空気電池用の空気電極、リン酸型燃料電池のガス拡散電極、水素吸蔵合金を負極とする密閉型二次電池の負極などがあげられる。

【0047】非粘着性(離型性)を利用する用途としては、たとえばフィルムの添加剤、樹脂の添加剤、塗料の添加剤、ゴムの添加剤、および具体例として、たとえば電子複写機の定着ローラ、樹脂成形型、プラスチック成形品、ゴム成形品、ダイキャスト製品、ガラス製品、焼結合金などの成形時の離型剤などがあげられる。

【0048】さらに潤滑性を利用する用途として、たとえば潤滑油、グリースへの添加剤があげられ、前記潤滑油としてはナフテン系炭化水素、パラフィン系炭化水素、芳香族系炭化水素などの鉱油、オレフィン重合油、ジエステル油、ポリアルキレングリコール油、ハロゲン化炭化水素油、シリコーン油、リン酸エステル油などの合成油、および脂肪油などがあげられ、グリースとしては前記鉱油、合成油などを基油としてこれに金属セッケン、ベントナイト、シリカゲル、銅フタロシアニン、アリル尿素、フッ素樹脂などを加えたものがあげられる。

【0049】具体例として自動車のエンジンオイル、ホイールベアリンググリース、グラファイトグリース、金属の引抜き加工用潤滑剤などがあげられる。

【0050】本発明のフッ化カーボン粒子は、驚くべきことにコントロール可能な導電性を有している。カーボンブラックなどのカーボン粒子は導電体であるが、フッ素化により不導体になる。フッ素化の度を低くした不完全フッ素化炭素にも若干導電性は残るが、全体としてフッ素化されているため導電性は低く、導電性を付与する添加剤として利用できる程のものではない。本発明のフッ化カーボン粒子は、前記のごとく、コア-シェル構

造であり、しかもシェル部のフッ素カーボン層が極めて薄いものであるため、コア部の炭素がもつ導電性をそれ程損なうことがないものと推察される。

【0051】したがって、本発明のフッ化カーボン粒子は、さらに、導電性を利用する用途に適用できる。導電性を利用する用途としては、たとえば導電性塗料、静電防止樹脂組成物、半導体チップ用静電防止容器、帯電防止かつ摩擦防止シート、電子写真複写機の感光ドラムを摺擦するクリーニングブレード、電子複写機の定着ローラ、電子写真機のトナーまたはキャリア、可変抵抗器、リン酸型燃料電池のガス拡散電極、空気電池の空気極、水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池における水素吸蔵合金の表面処理剤などがあげられる。

【0052】本発明のフッ化カーボン粒子は単独でもその優れた特性を利用した種々の用途に利用できるが、他の材料と複合した形で他の材料に本発明のフッ化カーボン粒子特有の機能を付与することもできる。

【0053】複合材料の例としては、たとえばフッ化カーボン粒子が樹脂、ゴム、金属セラミック、カーボンなどの固体材料、またはオイル、有機溶剤、水、各種水溶液などの液体材料に添加分散されてなる複合材料があげられる。樹脂としては、フッ化カーボン特有の機能を付与することができる。前記合成樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド、シリコーン樹脂などが、ゴムとしてはスチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ネオプレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴムなどが用いられる。金属としてはアルミニウム、チタン、ニッケル、鉛、錫、銅、亜鉛などがあげられる。また、ジェラルミン、ステンレス、水素吸蔵合金のような合金であってもよい。セラミックとしては、アルミナ、ジルコニア、イットリア、チタニアのような酸化物のほか、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{PbSnF}_4$ などがあげられる。カーボンとしては、メソカーボンマイクロビーズ、ニードルコックス、カーボンブラック、ピッチ、タールなどがあげられる。オイルとしては、パーフルオロポリエーテル、CTFEオリゴマーのようなフッ素系オイルはもとより鉱物油、ポリオールエステル油のような合成油などがあげられるが、アミン系の添加物を含むものは好ましくない。有機溶媒としては、エタノールなどのアルコール、ヘキサン、ベンゼンなどの炭化水素、ハロゲン化炭化水素（分子内に水素原子を有していてもよい）などがあげられる。水溶液としては、界面活性剤を含んだ水溶液、より具体的にはメッキ液などがあげられる。

【0054】固体材料との複合化は、たとえば適当な有機溶媒あるいは水溶液に固体材料としてフッ化カーボン粒子を分散させ、このものをそのままあるいは塗布など

の操作を行なってから有機溶剤、水溶液を乾燥、除去することによって行なうことができる。必要に応じて焼成などの後処理を行なってもよい。その他の方法としては、たとえばいったん後述するような微粒子複合材料をつくり、それを粉体塗装、圧縮成形し、必要に応じて焼成などの後処理を行なうことによって固体材料とすることができ、フィルム、多孔膜、塗膜のような薄膜あるいは成形体などの形態をとることができる。

【0055】液体材料との複合化は、たとえば超音波分散機を用いてフッ化カーボンを液体材料に分散させることができる。必要に応じて界面活性剤などの添加剤を添加することができ、塗料、スプレー液、メッキ液、潤滑油、グリースなどの形態をとることができる。

【0056】また、固体微粒子を本発明のフッ化カーボン粒子で被覆した微粒子複合材料とすることもできる。固体微粒子としては、たとえば樹脂粒子、ゴム粒子、金属粒子、セラミック粒子、カーボン粒子のものがあげられ、粒径は $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが使用可能で、粒子の形状は特に球状でなくともよい。フッ化カーボン粒子で被覆する方法は、たとえば衝撃式表面改質装置または高速攪拌型混合器（乾式）により衝撃混合または混合攪拌する方法が好ましい。微粒子複合材料は、たとえば撥水撥油剤、非粘着性付与剤、固体潤滑剤、導電性付与剤など、さらに具体的には、静電塗装用粉体塗料、溶射用粉体、粉末冶金、分散メッキ用添加剤、静電像現象用トナー添加剤、静電像現象用キャリアーの樹脂材製被覆層の添加剤、水素吸蔵合金を用いたアルカリ蓄電池の水素吸蔵合金電極、金属の引抜き加工用潤滑剤、定着ローラ被膜の添加剤などの用途に特に好適である。

【0057】本発明のフッ化カーボン粒子は、特に静電像現象用のトナーの添加剤として有用である。従来より、キャリア表面および感光体表面へのトナーの付着防止のために、トナーにフッ化カーボン粒子を添加することが行なわれている。しかし、この付着防止効果は、以上の従来法によりえられたフッ化カーボン粒子の形状が不定形で粒度分布が広いことにより粉体としての流動性がわるく、トナーに充分に分散しないので、満足できるものではなかった。しかし、本発明のフッ化カーボン粒子は分散性や粉末流動性に優れており、従来にないトナー用添加剤となりうる。

【0058】すなわち、本発明は、数平均粒子径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、数平均粒子径の上下20%以内の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占め、真比重が $1.7 \sim 2.5$ であり、前記粒子全体の $F/C$ が $0.001 \sim 0.3$ であり、前記粒子表面の $F/C$ が前記粒子全体の $F/C$ より常に大きく $0.1 \sim 2.0$ であるフッ化カーボン粒子からなる静電像現象用トナー添加剤にも関する。

【0059】本発明の静電像現象用トナー添加剤であるフッ化カーボン粒子は、数平均粒子径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ で



ある以外は、前記本発明のフッ化カーボン粒子と同じものである。このフッ化カーボン粒子の数平均粒子径が10  $\mu\text{m}$ を超えると、トナー粒子の粒径に近くなるためトナーの物性が充分発揮されない傾向となる。

【0060】本発明の静電像現像用トナー添加剤は、粒子の形状が均一であり粒度分布が狭く真比重が小さいので、粒体としての流動性に優れ、分散性がよく、トナー中に均一に分散する。その結果、トナー添加剤の表面がフッ素化されているので、キャリア表面へのトナーの付着防止効果、および感光ドラムに残留したトナーの除去性が向上する。

【0061】本発明の静電像現像用トナー添加剤は、通常の成分が配合されたトナーに添加して使用される。トナーを構成する通常の成分としては、たとえば結着剤樹脂、着色剤などをあげることができる。

【0062】静電像現像用トナー添加剤の添加量は、トナー100重量部に対して、0.01~10重量部である。添加量がより多いとトナー物性が発揮されず、添加量がより少ないと添加効果がえられない。添加量は、好ましくは0.1~3重量部である。

【0063】結着剤樹脂としては、たとえばスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレンなどのスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトンなどのビニルケトンなどの単独重合体または共重合体など、より具体的にはポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどをあげることができる。またポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン類なども、前記結着剤樹脂として使用することができる。また、着色剤としては、たとえばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、ユラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルなどをあげることができる。さらに本発明の静電像現像用トナー添加剤は、磁性材料を含有する磁性トナーにも添加、使用されうる。本発明の静電像現像

用トナー添加剤は、負帯電性トナーおよび正帯電性トナーの両方に効果を発揮する。また、この静電像現像用トナー添加剤は、電荷調整剤としての効果もある。

【0064】本発明のフッ化カーボン粒子は、静電像現像用のキャリアの樹脂材製被覆層の添加剤としても特に有用である。従来より、キャリアの耐摩耗性およびトナーレスベント性を改善する目的で、静電像現像用キャリアの樹脂材製被覆層にフッ化カーボンを添加することが行なわれている。しかし、従来のフッ化カーボン粒子は、形状が不定形であるため、粒体としての流動性がわるく、キャリアへの付着性が不十分であり、摩耗などにより破壊が起こりやすい。また、粒度分布が広いので、粒子によるF/C差が大きくなり、その結果トナー帯電量のばらつきが生じる。また、粒子径の大きなフッ化カーボンはキャリアから剥離しやすい。しかし、本発明のフッ化カーボン粒子は、形状がそろっており、粉体としての流動性に優れており、粒度分布が狭いので、従来にないキャリア被覆層添加剤となりうる。

【0065】すなわち、本発明は、静電像現像用キャリアの樹脂材製被覆層の添加剤であって、数平均粒子径が0.01~50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~50  $\mu\text{m}$ であり、数平均粒子径の上下20%以内の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上を占め、真比重が1.7~2.5であり、前記粒子全体のF/Cが0.001~0.3であり、前記粒子表面のF/Cが前記粒子全体のF/Cより常に大きく0.1~2.0であるフッ化カーボン粒子からなるキャリア被覆層添加剤にも関する。

【0066】本発明の、キャリア被覆層添加剤は、粒子の形状が球形かつ均一であり粒度分布が狭いので、キャリア芯材への付着性がよく、摩耗により剥離する可能性が小さい。この添加剤は、フッ素含量が少ないので比較的少ない費用で製造することができる。よって、この添加剤により、キャリアの耐摩耗性とトナーレスベント性を低コストで改善することができる。

【0067】静電像現像用キャリアは、キャリア芯材に樹脂材からなる被覆層が設けられてなる。この被覆層に本発明のキャリア被覆層添加剤が添加されて含まれる。

【0068】この発明のキャリア被覆層添加剤であるフッ化カーボン粒子は、前記の本発明のフッ化カーボン粒子と同じものを用いる。

【0069】キャリア芯材は粒子径が約30~500  $\mu\text{m}$ である。このキャリア芯材100重量部に対して、通常、樹脂材とフッ化カーボン粒子が合計で0.1~10重量部用いられる。

【0070】キャリア芯材をフッ化カーボン粒子を含む樹脂材で被覆する方法には湿式法と乾式法がある。湿式法は被覆液を使用する。乾式法では、キャリア芯材粒子、フッ化カーボン粒子、樹脂粒子を混合攪拌または衝撃混合させる。

【0071】フッ化カーボン粒子は撥水性があるので、

後者の乾式法が好ましい。乾式法に用いられる装置の例としては、衝撃式表面改質装置としてハイブリダイザー（奈良機械製作所製）、メカノミル（岡田精工製）高速攪拌型混合機として、ラボラトリユトリックス（奈良機械製作所製）、パーティカルグラニューレーター（富士産業製）、スパイラルフローコーター（フロイント製）などがあげられる。

【0072】本発明のフッ化カーボン粒子では、表面のF/Cの大きさをコントロールすることにより、帯電特性をある程度コントロールすることができる。たとえば表面のF/Cが大きいときは強い負帯電特性を示すため、静電像現像用キャリアは、通常、トナーに正の電荷を与える負帯電性キャリアである。しかし、帯電性は樹脂材の帯電特性によっても決定されるので、樹脂材に含有させるフッ化カーボン粒子の表面のF/C、および添加量によっては正帯電性キャリアもえられる。樹脂材は、負帯電性キャリアのばあい、フッ素系樹脂またはシリコン樹脂が好ましく、正帯電性キャリアのばあい、スチレンーアクリル系などが好ましい。

【0073】なお、本発明のフッ化カーボン粒子は同じくある程度の導電性をもつが、一般にトナーとしても、ある程度の導電性がある方が、画像の再現性などに優れることが知られている。

【0074】樹脂被覆層におけるフッ化カーボン粒子の含量は、0.5～65重量%の範囲が好ましい。フッ化カーボン粒子の量がより少ないと、えられた樹脂被覆層の耐摩耗性が低下し、より多いと、フッ化カーボン粒子の分散性がわるくなり、キャリア表面からフッ化カーボン粒

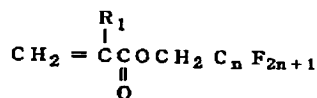
子が剥れやすくなる傾向がある。より好ましい含量は5～40重量%である。

【0075】本発明で用いられるキャリア芯材の材質として、砂、ガラス、金属などを用いることができる。とくに磁場によって磁場方向に強く磁化される物質、たとえばフェライト、マグネタイトを始めとして、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属やこれらの金属を含む合金または化合物、強磁性元素を含まないが適当に熱処理することにより強磁性を示すようになる合金、たとえばマンガンー銅ーアルミニウム、マンガンー銅ー錫などのホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロムなどを好適なものとしてあげることができる。

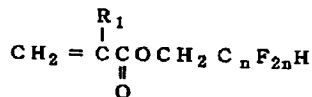
【0076】樹脂材の好ましい例として、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共重合体などのフッ素樹脂、式：

【0077】

【化1】



および



【0078】（式中、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、F、nは1～20）で表わされるフッ素化（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレンーアルキル（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン樹脂などをあげることができる。

【0079】本発明はさらに、本発明のフッ化カーボン粒子が添加分散されてなるフィルムまたは塗料の形の複合材料で被覆されてなる電子写真用の熱ローラ定着装置の定着ローラに関する。

【0080】静電式電子複写機などにおいて、紙葉上に形成したトナー像を定着させる方法として、最近最もよく用いられている方法は、加熱ローラによるものであ

る。この定着方式はトナー像を形成した紙を2つの圧接したローラの間を通し、かつローラ的一方または双方を内部から加熱することによってトナー像を紙上に融着させる方式である。

【0081】この方法による定着方法は、他のオープンによる定着方法と比較して熱抵抗率が高い点、および高速化が容易である点など多くの利点があり、最近の電子複写機には、ほとんどこのローラによる定着方式が用いられている。通常定着ローラにはアルミニウム、ステンレスなどの金属にオフセット防止のため表面にフッ素樹脂のような非粘着性の物質が被覆されている。

【0082】このような定着ローラを用いたばあい、定着時にプラス帯電性トナーの粉末像をフッ素樹脂被覆ローラに接触させて定着させようとすると、フッ素樹脂は摩擦帯電性が下位のためにマイナスに帯電し、プラスに帯

電したトナーを電気的に吸引して静電オフセットを生じて画像が抜けてしまう。

【0083】この現象を防ぐために導電材をフッ素樹脂に分散させた形でローラ表面に被覆した定着ローラが提案されている（特開昭55-55374号公報）。ところが、この導電材（主としてカーボン）は離型性がよくなく、ローラ表面に被覆してあるフッ素樹脂面より上に露出してくると、この部分にトナーが付着しホットオフセットを生じて画像が汚れるだけでなく、短期間のうちにローラ定着装置が使用に絶えなくなり、ローラの交換が必要になるという問題があった。

【0084】この静電オフセットとホットオフセットの両方を防止する目的で、導電材をあらかじめ低表面エネルギー物質で表面処理し、しかるのちこの表面処理された導電材をフッ素樹脂に分散させた形でローラ表面に被覆した定着ローラが提案されている（特開昭64-17080号公報）。ところが、通常の湿式の表面処理剤を使用したばあい、一時的には静電オフセットとホットオフセットの両方を防止できるが、約200℃という高温のもとでは、長期にわたって充分な防止効果を発現しえない。

【0085】一方、フッ化カーボンをフッ素樹脂に分散させた形でローラ表面に被覆した定着ローラもいくつか提案されている。たとえば、特公昭63-44224号公報では、フッ化カーボンを1~25重量%含有するフッ素樹脂からなることを特徴とする定着ローラを提案しているが、フッ化カーボンは電気的に絶縁体であるため、ホットオフセット防止あるいは耐磨耗性向上の効果はあるが、静電オフセットを防止することはできない。また、特開昭58-224366号公報では、未反応部分や残留しているフッ化カーボンでも使用できるとしているが、実際には離型性（ホットオフセット防止効果）耐磨耗性の向上効果は充分ではなく、未反応部分が残留していないフッ化カーボンに決定的に劣るものであり、導電材としての静電オフセット防止効果については何ら言及されていない。

【0086】これに対して、特公平2-59468号公報では導電材として炭素繊維を添加し、さらに耐磨耗性向上のために別途フッ化カーボンを添加することを提案している。ところが、2種類の添加材を使用することにより工程が複雑になるだけでなく、均一な分散、均一な塗布が困難となる。

【0087】実際、明細書中に記載してあるようにフッ化カーボンは耐磨耗性の向上にいくぶん効果がみられるがオフセット防止効果は発揮されていない。

【0088】本発明の定着ローラは、静電オフセットとホットオフセットの両オフセットを効果的に防止し、かつその効果が長期の使用にわたって持続し、しかも、耐磨耗性、熱伝導性もすぐれたものである。

【0089】本発明において導電かつ離型材として使用

されるフッ化カーボン粒子は数平均分子径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、粒度分布が該数平均分子径の上下20%の範囲に入る粒子径を有する粒子が全体の50%以上であり、炭素原子に対するフッ素原子の比をF/Cで表わすとき、前記粒子全体のF/Cが $0.001 \sim 0.5$ であり、前記粒子表面のF/Cが前記粒子全体のF/Cよりも常に大きく $0.5 \sim 2.0$ であることを特徴とする。

【0090】本発明のフッ化カーボン粒子はいわゆるコア・シェル構造をもった粒子であり、実質的に電気伝導性に富む炭素質のコア部と電気伝導性は低い極めて表面エネルギーが小さい、すなわちホットオフセット防止効果の高いフッ化カーボンの量の多い薄いシェル部を有し、シェル部のF/Cがコア部より常に大きいものである。

【0091】本発明のフッ化カーボンの粒子全体のF/Cは $0.001$ と $0.5$ の間である。このF/Cがより小さくなるとフッ化カーボンの量が不十分となり、所望のホットオフセット防止効果がえられず、より大きくなると電気伝導性が小さくなり静電オフセット防止効果がえられない。好ましいF/Cは $0.001$ と $0.3$ の間である。

【0092】本発明の定着ローラ用の複合材料は本発明のフッ化カーボン粒子をマトリックスとなる樹脂、ゴムなどに分散させ、フィルム状あるいは塗料の形とされる。

【0093】マトリックスとなる樹脂としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の樹脂あるいはフッ素樹脂が適当である。本発明で用いるフッ素樹脂としてはポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和単量体（たとえばエチレン、プロピレンなどのオレフィン類、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフルオライドなどのハロゲン化オレフィン類、パーフルオロアルキルビニルエーテル類など）との共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどがあげられる。特に好ましいフッ素樹脂はポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテルおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルの少なくとも1種（通常テトラフルオロエチレンに対し40モル%以下含まれる）との共重合体などがあげられる。

【0094】ゴムとしてはシリコンゴムあるいはフッ素ゴムが適当である。本発明で使用するフッ素ゴムは高度にフッ素化された弾性状の共重合体であって、特に好ましいフッ素ゴムとしては通常40~85モル%のビニリデンフルオライドとこれと共重合しうる少なくとも1種の他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体との弾性状共重合体があげられる。また、フッ素ゴムとしてポリマー鎖

にヨウ素を含むフッ素ゴムはたとえばポリマー鎖末端に0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%のヨウ素を結合し、前記と同じ40～80モル%のビニリデンフルオリドとこれと共重合しうる少なくとも1種の他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体とからなる弾性状共重合体を主組成とするフッ素ゴム（特開昭52-40543号参照）である。ここにビニリデンフルオリドと共重合して弾性状共重合体を与える他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオリド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などが代表的なものとして例示される。特に望ましいフッ素ゴムはビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレン二元弾性状共重合体およびビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン三元弾性状共重合体である。

【0095】フッ化カーボン粒子の添加量は、フィルムのばあい0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%、塗料のばあいは乾燥塗膜中に0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%存在する量が好ましい。定着ローラの製造法は通常の方法が採用される。

【0096】このように、本発明の定着ローラは表面に導電性かつ低表面エネルギー性をあわせもった新規なフッ化カーボン粒子を含有した被膜が設けられたことにより、静電オフセットとホットオフセットの両方が効果的に防止され、かつその効果が長期にわたって持続する。しかも、その被膜は耐摩耗性にすぐれ、また、フッ素樹脂に対しても多量のフッ化カーボン粒子を添加することができるため、熱伝導性が良好となり、被膜を厚くすることができる。以上の効果の相乗効果により、画期的に長寿命の定着ローラを提供することができる。

【0097】本発明はさらに、本発明のフッ化カーボン粒子とフッ素樹脂と触媒を含む複合材料の層を電極表面に形成させてなるガス拡散電極に関する。

【0098】本発明のガス拡散電極は、電池工業分野ではたとえばアルカリ型、硫酸型、リン酸型燃料電池用電極として、空気／亜鉛電池に代表される空気電池の空気極として、また、工業電解分野ではたとえば食塩電解における水素発生極、酸素による減極用電極、塩素発生極のほか、水電解、メッキ用陽極などに利用される。ガス拡散電極は、電極反応に関与するガス、電解液、電子の授受と電極反応を促進する電極触媒の役割をになう固体の気／液／固の3層界面を反応場とする電極である。したがって、ガス拡散電極の性能を向上させるためには、ガスが透過できる撥水性領域と電解液が存在できる親水性領域を制御して3層界面を増大させることが必要である。従来、撥水性領域を構成する材料としては、ポリテ

トラフルオロエチレンで代表されるフッ素樹脂とアセチレンブラックで代表される撥水性カーボンブラックなどが使用されている。ところが、撥水領域に使用されるアセチレンブラックは電解液に対する撥水性、耐酸化性、耐腐食性などが充分とはいえない。このため、長時間使用すると、本来ガスの通路となるべき撥水性領域に電解液が入り込みガス供給が充分に行なわれなくなり、ついには電流が流れなくなる。

【0099】そこで、アセチレンブラックに種々の表面処理を施すことにより、撥水性、耐酸化性、耐腐食性を向上させることが試みられている。たとえば、特開昭62-207893号公報ではアセチレンブラックを炭素源物質とともに不活性雰囲気下で熱処理し、黒鉛化させることによって撥水性、耐酸化性、耐腐食性を向上させることを提案している。しかし、この方法は1000～2000℃以上の高温を必要とすること、黒鉛結晶が発達することによって電解液のリン酸と層間化合物を形成しやすくなり耐腐食性がかえって劣化するばあいがあることが問題であった。これに鑑み、撥水性、耐酸化性、耐腐食性が極めて優れた材料であるフッ化カーボンを撥水性物質として使用することも試みられている（特開平4-118857号公報）。ところが、ここで使用されたフッ化カーボンは完全にフッ素化されたもので電氣的に絶縁体である。このため撥水性、耐酸化性、耐腐食性は極めて優れているため長寿命となるが、絶縁体であるため電極の内部抵抗が大きくなり、電池性能の低下、発熱といった問題点がある。

【0100】また、特公昭62-31788号公報においては撥水性と導電性の両方を同時に発現しうるフッ素含有量の低い導電性撥水性部分フッ化黒鉛なる物質を提案している。

【0101】ところが該公報中に記述してあるようにC F xのxの値（本発明の全体のフッ素化度に相当）が0.2以下になると抵抗値が1000Ω・cm<sup>-1</sup>以下になるが、このときの撥水性は水に対する接触角にして高々120°以下にすぎない。この接触角の値はポリテトラフルオロエチレンの約110℃と比較すると優れた値ではあるが、フッ化カーボン本来の値である約140°と比較するとはなはだ劣った値といわざるをえない。さらにまた、従来公知の方法、たとえば該公報中に記載されているような製造方法では生成物全体の平均としては所望のフッ素化度のフッ化カーボンがえられるが、微細的にみると混合物にすぎず、粒子径の小さいものは比較的フッ素化度が高く、粒子径の大きいものは比較的フッ素化度が低い状態となっている。このような不均一なフッ素化度のフッ化カーボン粒子を使用してガス拡散電極を作製すると撥水性の不十分な部分に電解液が浸透して行き、結果として気／液／固の3層界面の割合が低下し、電極の性能が早期に低下してしまう。

【0102】本発明のフッ化カーボン粒子はこのような

問題点を一挙に解決しうる画期的なガス拡散電極用導電性撥水剤となりうる。すなわち、本発明のフッ化カーボン粒子は前述のとおり全体のフッ素化度が0.2以下であっても表面のフッ素化度が大きく、このため完全にフッ素化されたフッ化カーボンに匹敵する撥水性を発現しうることを特徴としている。このためより低い全体のフッ素化度であっても、すなわちより電気抵抗の低いばあいであっても、十分な撥水性を示すので、ガス拡散電極内の内部抵抗が低くできる。また、初期の撥水性が高いので経時変化により劣化しても電解液の浸透にいたるまでの期間が長い長寿命の電極となりうる。

【0103】また粒子径分布が狭く、均一なフッ素化度を有しているため電極中に電解液が浸透しやすいスポットが生じにくく、安定な気/液/固の3層界面が長期にわたって保持しうる。したがって過電圧の小さい長寿命な電極がえられうる。

【0104】本発明のガス拡散電極は、特にリン酸燃料電池用の燃料極ならびに酸素極として有用である。代表的なリン酸型燃料電池の構造を図1に示す。図中、1はマトリックスでリン酸電解液を保持する役割をもち、たとえばフッ素樹脂とSiCの複合材料が使用される。2は熱媒を通すパイプでフッ素樹脂で防食されたステンレスチールなどが使用される。3は電気を取り出すための集電板である。4と5はそれぞれ燃料極と酸素極で、本発明のフッ化カーボン粒子を用いたガス拡散電極が使用される部位である。

【0105】さらに詳細には、3層界面を形成し電極反応の場である電極触媒層と水素あるいは燃料ガスを電極触媒層に円滑に供給するためのガス拡散層との2層構造をなしている。

【0106】電極触媒層には、少なくとも本発明のフッ化カーボン粒子、バインダとしてのフッ素樹脂、触媒担体としてのカーボンブラック、触媒としての白金を含む複合材料を使用する。この複合材料を作製する際に、衝撃式表面改質装置または高速攪拌混合器（乾式法）を使用するとさらに高性能な電極触媒層をうることができる。

【0107】ガス拡散層としては撥水处理を行なったカーボンペーパーが使用される。撥水处理としてはフッ素処理が特に好ましく、フッ素処理のまえに適当な酸化処理、水蒸気改質などを必要に応じて行なうことができる。

【0108】本発明のガス拡散電極は、さらに空気電池用の空気極としても有用である。空気電池のなかで亜鉛を負極とするものは空気/亜鉛電池とよばれ、安価でエネルギー密度が高く有害金属の含有が少ないため、現在では補聴器、ポケットベルなどに幅広く活用されている。空気/亜鉛電池はこのように負極として亜鉛、正極として空気中の酸素を正極活性物質として利用するためのガス拡散電極、電解液として濃厚アルカリ水溶液を使用

する。さらに、密閉電池とするために電解液の電池外への流出を防止し、空気中の酸素を電池内へ円滑に供給しうる撥水膜を使用する。具体的にはPTFE製の多孔膜が使用されるが、種々の酸素透過膜が検討されている。酸素透過膜のなかには、酸素透過性はよいが防水性の劣るものがある。この防水性を改善するために本発明のフッ化カーボン粒子を添加した酸素透過膜が有用である。

【0109】ところで空気/亜鉛電池の問題点の1つは高負荷特性がわるい点である。すなわち酸素濃度が低い空気を利用しているため、大電流をとりだそうとするとガス拡散電極により優れたガス透過性が必要となる。本発明のガス拡散電極は優れたガス透過性をもつため、空気/亜鉛電池の空気極として特に有用である。

【0110】空気/亜鉛電池用のガス拡散電極としては、前記リン酸型燃料電池と同様のものがそのまま使用できるが、室温において空気中の酸素を有効に利用するために触媒などを変更してもよい。たとえば本発明のフッ化カーボン粒子、マンガ氧化物系の触媒、活性炭、PTFEなどの結着剤などを調合した複合材料からなるガス拡散電極が好適である。

【0111】本発明はさらに、本発明のフッ化カーボン粒子により表面処理された水素吸蔵合金を負極とするアルカリ蓄電池に関する。

【0112】水素吸蔵合金を負極とするアルカリ蓄電池は従来のニッケル/カドミウム型アルカリ蓄電池よりもエネルギー密度が高いため携帯型のビデオレコーダ、パソコンなどの電源として広く利用されている。この水素吸蔵合金を負極とするアルカリ蓄電池はエネルギー密度が高いため、従来のニッケル/カドミウム電池よりも一度の充電で長時間放電することができるが、一方、急速充電性能や充放電におけるサイクル寿命が従来のニッケル/カドミウム電池におよばないことが問題となっている。

【0113】このため水素吸蔵合金の合金組成の最適化などが行なわれる一方、水素吸蔵合金の表面処理が種々試みられている。たとえば、特開昭62-139255号公報ではフッ素樹脂のディスパージョンを使用して表面処理することを提案している。この処理により水素吸蔵合金電極表面に撥水性を付与することにより、気/液/固の3層界面を形成させ、この部分において急速充電において正極にて発生した酸素を迅速に電気化学的に還元させることができる。

【0114】このことにより急速充電性能が向上し、また過充電のばあいの電池内圧の上昇を防止することができる。ところが、フッ素樹脂のディスパージョンは濃厚アルカリ電解液中で原子状の水素や酸素にさらされると長期にわたって安定な撥水性を保つことはできない。また、フッ素樹脂は電導性がないため電極の内部抵抗が高くなって電池性能の低下を招いてしまう。

【0115】本発明のフッ化カーボン粒子は以上のような

な問題点を一挙に解決することを可能とする。すなわち、一般のフッ素樹脂よりも高い撥水性をもち、しかも化学的安定性にすぐれるため、本発明のフッ化カーボンはより少ない使用量で従来のフッ素樹脂を添加したばあいと同様の効果がえられ、しかもその効果が長期に持続しうる。また、すぐれた導電性をあわせもつために電極の内部抵抗を上げることがなく、したがってより過電圧の小さな電池をうることが可能となる。

【0116】本発明で用いるカーボン粒子は、球形で粒子径が揃っているため、フッ素化条件を段階的に変化させる必要がないので、比較的高温で短時間の反応によりフッ化カーボンにすることができる。その結果、カーボン粒子の中心部はほとんどフッ素化されず、カーボン粒子の表面のみが高度にフッ化カーボンとなる。中心部がほとんどフッ素化されないことにより、前述のとおり、粒子の崩壊が起こらない。したがって、本発明のフッ化カーボン粒子は、粒度分布の小さなカーボン粒子原料の球形の形状および狭い粒度分布を維持している。また、フッ素化に使用されるフッ素の量が少なくすむ。

【0117】本発明のフッ化カーボン粒子は、表面がフッ化カーボンとなっているので比重が低くしかも従来のフッ化カーボン粒子が備える撥水性、撥油性、非粘性、潤滑性などの本来の性能を損なうことはない。

【0118】

【実施例】つぎに、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0119】実施例のうち真比重は、エタノールを使用する比重ビン法で、その他、数平均粒子径、粒度分布、円形度はそれぞれ発明の詳細な説明の項に記載した方法により測定した。

【0120】また、分散性は非イオン界面活性剤（ローム アンド ハース カンパニー製トリトンX-100）1mlを蒸留水100mlに入れ、これにフッ化カーボン粒子を10g加えて、ホモジナイザー（日本精機製）により毎分13,000回転にて10分間攪拌し、この懸濁液を試験管に入れ6時間静置後目視により比較した。懸濁性能を保っているものを○、上澄層と沈澱層の二層に明確に分離しているものを×とした。

【0121】実施例1

2800℃にて熱処理したメソカーボンマイクロビーズ（MC）（大阪ガス社製：MCMB-6-28。数平均粒子径：6μm、粒度分布：粒径4.8μmから7.2μmまでの粒子が全体の70%、円形度：0.8、真比重：2.1）10gをニッケル製ポートにうすくひろげ、モネル製反応器（内容積1.5リットル）内に仕込んだ。反応器内をチッ素で置換後チッ素を1リットル/分の流量で流しながらフッ素化温度400℃まで昇温し1時間保持した。つぎに、チッ素で10モル%に希釈したフッ素ガスを1リットル/分の流量で供給して、カーボン粒子を0.5時間フッ

素化した。フッ素化終了後、ただちにチッ素を1リットル/分の流量で流しながら室温になるまで冷却したのち、フッ化カーボン粒子を取り出した。

【0122】えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを測定したところ、それぞれ、0.01および0.57であった。また、数平均粒子径は、6μm、粒度分布は粒径4.8μmから7.2μmまでの粒子が全体の70%、円形度は0.8、真比重は2.1、分散性は良好であった。

【0123】実施例2～6

実施例1と同じカーボン粒子を用いて、表1に示す条件下に実施例1と同様の方法によりフッ素化を行なった。えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、および分散性を表1に示す。

【0124】実施例7

サーマルブラックであるミディアムサーマルル（MT）（コロンビアンカーボン社製セバカーブ：MT-CI。数平均粒子径：0.35μm、粒度分布：0.28μmから0.42μmまでの粒子が60%、円形度：1.0、真比重：1.8）100gを、表1に示す条件下に実施例1と同様の方法によりフッ素化した。えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、分散性を表1に示す。

【0125】実施例8

反応時間を1.0時間にしたほかは実施例7と同様の方法によりフッ素化を行なった。えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、分散性を表1に示す。

【0126】比較例1

実施例1と同じカーボン粒子を用いて、表1に示す条件下に実施例1と同様の方法によりフッ素化を行なった。えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、分散性を表1に示す。

【0127】比較例2

実施例7と同じカーボン粒子10gをニッケル製ポートにうすくひろげ、モネル製反応器内に仕込んだ。つぎにチッ素ガスで置換した後、チッ素で10モル%に希釈したフッ素ガスを供給しながら、2.5℃/分の割合で室温から400℃まで昇温し、その温度で30時間保持してフッ素化を行なった。フッ化終了後、実施例1と同様の手順によりフッ化カーボン粒子を取り出した。えられたフッ化カ

一ボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、分散性を表1に示す。

【0128】比較例3

昇温速度2.5℃/分とし、保持時間を4時間としたほかは比較例2と同様の方法によりフッ素化を行なった。え

られたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果を、それぞれ表1に示す。また、数平均粒子径、粒度分布、円形度、真比重、分散性を表1に示す。

【0129】

【表1】

表 1

	原料 カーボン	反応条件			F/C		フッ化カーボン粒子の性質				
		フッ素濃度 (%)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	全体	表面	数平均粒子径 (μm)	粒度分布	円形度	真比重	分散性
実施例1	MC	10	400	0.5	0.01	0.57	6	70%	0.8	2.1	○
	2 MC	10	400	1.0	0.02	0.65	6	70%	0.8	2.1	○
	3 MC	10	400	2.0	0.10	0.75	6	70%	0.8	2.1	○
	4 MC	10	450	2.0	0.24	0.98	6	70%	0.8	2.2	○
	5 MC	2	450	2.0	0.01	0.37	6	70%	0.8	2.1	○
	6 MC	20	350	2.0	0.08	0.51	6	70%	0.8	2.1	○
	7 MT	10	400	2.0	0.12	1.41	0.35	60%	1.0	1.8	○
	8 MT	10	400	1.0	0.04	0.95	0.35	60%	1.0	1.8	○
比較例1	MC	10	450	8.0	0.78	1.12	35	40%	0.4	2.5	×
	2 MT	10	室温～ 400	30.0 <sup>*)</sup>	1.10	1.30	0.7	40%	0.5	2.5	×
	3 MT	10	室温～ 400	4.0 <sup>*)</sup>	0.71	0.98	0.5	40%	0.7	2.3	×

比較例1のフッ化カーボン粒子の表面は松かさ状であった。  
比較例2のフッ化カーボン粒子の表面は、ポップコーン状であり崩壊も見られた。  
粒度分布：数平均粒子径の上下20%の範囲に入る粒子の割合(%)。

\*)：保持時間

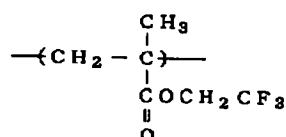
【0130】実施例9

ポリスチレン系樹脂 [シェルスタンダード石油 (株)]

製：ビコラスチックD135（登録商標）] 100重量部、ピアレス155〔商標。コロニアリボンアンドマニファクチュアリング社製〕5重量部およびオイルブラックBW〔登録商標：オリエント化学工業（株）製〕5重量部および実施例7のフッ化カーボン粒子1重量部をボールミルで混合し、混練、粉碎、分級の各工程を経て、平均粒子径9 $\mu$ mのトナーをえた。このトナー粒子100重量部に実施例7のフッ化カーボン粒子1重量部を混合し本発明のトナーとした。このトナー2.5重量部と、球状フェライト芯材の表面をつぎの化学構造式：

【0131】

【化2】



【0132】を有するフッ素化メタクリル樹脂で被覆したキャリア100重量部とを混合し電子写真用現像剤をえた。

【0133】つぎに、感光体の電着発生物質としてアントロン系顔料および電着輸送物質としてカルバゾール誘導体を使用する負帯電性二層構造の有機光導電性感光体を搭載する電子複写機で50,000枚の連続複写テストを行ない、光導電体表面へのトナーの付着を調べると、トナーは殆ど付着しておらず、50,000枚後の複写物に、感光体上に画像状に残留したトナーによる残像あるいは帯

状の黒い筋などが発生することはなかった。また、50,000枚後のキャリア表面のトナー付着を走査型電顕で調べると、トナーは殆ど付着していなかった。帯電量をブローオフ法で測定すると、初期帯電量の約2%低下であった。

【0134】実施例10

実施例8のフッ化カーボン粒子を用いた以外は実施例9と同様の手順により電子写真用現像剤をえ、ついでそれについて連続複写テストを行なった。その結果、実施例9と同様に問題はなかった。

【0135】実施例11

比較例2のフッ化カーボン粒子を用いた以外は実施例9と同様の手順により電子写真用現像剤をえ、ついでそれについて連続複写テストを行なった。50,000枚後の光導電体表面を調べるとかなりの量のトナーが付着していることが認められ、また複写物に帯状の黒い筋などの汚れが目立った。

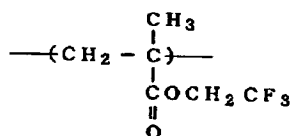
【0136】また、5000枚後のキャリア表面のトナー付着度を走査型電顕で調べるとトナーが多く付着しており、帯電量をブローオフ法で測定すると、初期帯電量より約20%低下していた。

【0137】実施例12

実施例3でえられたフッ化カーボン粒子30重量部と、樹脂材としてつぎの構造：

【0138】

【化3】



(1次平均粒径 0.13 $\mu$ m  
2次平均粒径 3 $\mu$ m)

【0139】を有するポリマー（A）70重量部と球状フェライトキャリア芯材〔F-150 平均粒子径80 $\mu$ m、パウダーテック（株）製〕4000重量部を高速攪拌型混合機にて80℃の温度で混合攪拌を行ない芯材表面に、被覆処理を行なったキャリアをえた。

【0140】実施例13

実施例5でえられたフッ化カーボン粒子30重量部を使用する以外は、実施例12と同様にしてキャリアをえた。

【0141】実施例14

被覆樹脂材としてビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体〔（共重合組成比80：20 mol%）1次平均粒子径0.15 $\mu$ m、2次平均粒子径4 $\mu$ m〕70重量部を用いる以外は実施例11と同様にしてキャリアをえた。

【0142】実施例15

実施例6でえられたフッ化カーボン粒子30重量部と被覆樹脂材としてメチルメタクリレート-スチレン共重合体〔（共重合組成比70：30重量%）、1次平均粒子径：0.

10 $\mu$ m、2次平均粒子径：3 $\mu$ m〕を用いる以外は実施例12と同様にして、キャリアをえた。

【0143】実施例16

実施例3でえられたフッ化カーボン粒子1.5重量部と実施例12と同様の樹脂材（A）3.5重量部をメチルエチルケトン100重量部で混合した。

【0144】これを実施例12と同様のキャリア芯材へ流動ベットの装置を用いて被覆しキャリアをえた。

【0145】比較例4

比較例1でえられたフッ化カーボン粒子30重量部を用いる以外、実施例12と同様にしてキャリアをえた。

【0146】実施例17

実施例12でえられたキャリア100重量部とポリスチレン系樹脂〔ビコラスチックD135、シェルスタンダード石油（株）製〕100重量部、ピアレス155〔コロニアリボンアンドマニファクチュアリング社製〕5重量部およびオイルブラックBW〔オリエント化学工業（株）製〕5重量部の混合物からなる平均8 $\mu$ mのトナー



2.5 重量部とを混合し、電子写真複写機用の現像剤を調製した。

【0147】つぎに、感光体の電着発生物質として、アントロン系顔料および電着輸送物質として、カルバゾール誘導体を使用する負帯電性二層構造の有機光導電性感光体を搭載する電子写真複写機で50,000枚のランニング評価を行なった。結果を表2に示す。

【0148】なお、表2中の「帯電量」は、公知のブローオフ法により測定したトナー1gあたりの帯電量の値であり、「被覆量」は、ブローオフ法でトナーを取り除いたのちアセトンで被覆樹脂を溶解し（この際フッ化カーボン粒子も同時にキャリア芯材から取り除かれる）、アセトンを蒸発させたのちの重量%である。

【0149】実施例18、19、20、比較例5

実施例12でえられたキャリアの代りに実施例13、14、16および比較例4でえられたキャリアを用いる（それぞれ、実施例18、19、20および比較例5）以外は、実施例

17と同様にして現像剤を調製し、連続複写を行なった。

【0150】結果を表2に併せて示す。

【0151】実施例21

スチレン-ブチルメタクリレート（7：30）共重合体100重量部、カーボンブラック〔リーガル66R、キャボット社製〕10重量部および低分子量ポリプロピレン〔ビスコール66P、三洋化成工業（株）製〕3.5重量部をボールミルにより混合し、混練、粉碎、分級の各工程を経て、平均粒子径9 $\mu$ mのトナーをえた。

【0152】このトナー2.5重量部と実施例15でえられたキャリア100重量部とを混合し、電子写真複写機の現像剤を調製した。

【0153】つぎに、感光体にSeを搭載する電子写真複写機で50,000枚の連続複写テストを行なった。

【0154】結果を表2に併せて示す。

【0155】

【表2】

表 2

	初 期		50,000 枚後	
	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	被覆重量 (%)	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	被覆重量 (%)
実施例 17	+ 27.5	2.32	+ 26.8	2.28
18	+ 28.5	2.28	+ 28.3	2.23
19	+ 35.3	2.18	+ 34.1	2.07
20	+ 27.0	3.10	+ 24.8	2.85
21	- 21.5	2.30	- 21.5	2.27
比較例 5	+ 25.8	1.82	+ 13.7	1.09

## 【0156】実施例22

導電性芯材としてアルミニウム製ローラ ( $\phi 50\text{mm}$ ) を使用し、あらかじめ、その表面をサンドブラストにより粗面化した。

【0157】PFA樹脂粉末 (平均粒子系  $35\mu\text{m}$ 、球状粒子) に実施例7のフッ化カーボン粒子を1重量%添加混合し、攪拌した。この混合粉末を粉体静電塗装方法によってローラ表面に  $40\mu\text{m}$  の厚さに塗装し、 $380^\circ\text{C}$  の電気炉内で20分間熔融焼成した。

【0158】このローラを複写機の定着部にセットし、ローラ表面温度  $180^\circ\text{C}$  にて、電子写真法により形成され

た負帯電トナー像 (トナー: スチレン-アクリル系樹脂を主成分とし、平均粒径  $14\mu\text{m}$ 、帯電量  $-10\sim-12\mu\text{C/g}$ ) を定着させ、オフセットの発生状態を観察した。オフセットが全く発生しなかったばあいを (○)、オフセットがわずかでも発生したばあいを (×) と表わした。

【0159】静電オフセットの発生を評価するため正帯電性トナー像 (トナー: スチレン-アクリル系樹脂を主成分とし、平均粒径  $14\mu\text{m}$ 、帯電量  $+10\sim+12\mu\text{C/g}$ ) のばあいについても同様に評価した。

【0160】さらに、定着ローラとしての耐久性、耐磨耗性を評価するためにA4サイズ紙5万枚の通紙試験を

行なった。通紙1万回毎にオフセット発生状態を観察し、5万回通紙後ローラ表面の樹脂厚の減少量から耐磨耗性を評価した。以上の評価結果を表3に示す。

【0161】実施例23～26

実施例22において、フッ化カーボン粒子の添加量を5、

10、20、30重量%に変更した以外はすべて同じ評価を行ない、それぞれ実施例23、24、25、26とした。

【0162】結果を表3にあわせて示す。

【0163】

【表3】

表 3

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数(回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
実施例 22	実施例7のフッ化 カーボン粒子	1	○	○	5万以上	3~4万	2μm以下
23	"	5	○	○	"	"	"
24	"	10	○	○	"	"	"
25	"	20	○	○	"	"	"
26	"	30	○	○	"	"	"

【0164】比較例6～10

実施例22～26においてフッ化カーボン粒子をいずれも比較例1のものに変え、同様の手法で定着ローラを作製し、同様の評価を行なった。結果を表4に示す。

【0165】従来のフッ化カーボンは導電性がないため

正帯電トナーのばあい静電オフセットが発生するという問題が明らかである。

【0166】

【表4】

表 4

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数 (回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
比較例 6	比較例1のフッ化 カーボン粒子	1	○	×	5 万以上	—	2 μm 以下
7	“	5	○	×	“	—	“
8	“	10	○	×	“	—	“
9	“	20	○	×	“	—	“
10	“	30	○	×	“	—	3~5 μm

【0167】比較例11～15

実施例22～26においてフッ化カーボン粒子をフッ素化されていないサーマルブラック（コロンビアンカーボン社製セバカーブMTCI）をそのまま使用した以外、同様に定着ローラを作製し、同様に評価した。結果を表5に示す。

【0168】カーボンを添加するとPFAの非粘着性を損なうため正帯電、負帯電両トナーに対して全く機能が

出ないことが明らかである。

【0169】以上により本発明のフッ化カーボンを使用すると、正帯電トナー、負帯電性トナーのいずれのばあいにもオフセット防止効果が長期にわたって持続しうることが明らかである。

【0170】

【表5】

表 5

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数 (回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
比較例 11	サーマルブラック 未処理品	1	×	×	—	—	—
12	〃	5	×	×	—	—	—
13	〃	10	×	×	—	—	—
14	〃	20	×	×	—	—	—
15	〃	30	×	×	—	—	—

【0171】実施例27~31

代表的な導電性カーボンブラックであるケッチェンブラックEC（ケッチェンブラック・インターナショナル（株）製、平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ 、商品名）50gを反応時間が1時間であることを除いて実施例1と同様の方法によりフッ素化した。

【0172】えられたフッ化カーボン粒子の粒子全体のF/Cおよび粒子表面のF/Cを実施例1と同様の方法により測定した結果、粒子全体のF/Cは0.09、粒子表面のF/Cは0.69となった。

【0173】このフッ化カーボン粒子を使用し、実施例22~25と同様にして定着ローラとしての評価を行なった。結果を表6に示す。

【0174】サーマルブラックをフッ素化した実施例7のフッ化カーボンよりもすぐれた導電性を示すため、正帯電トナーに対してより耐久性のすぐれていることが明らかである。

【0175】

【表6】

表 6

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数(回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
実施例 27	ケッチェンブラックをフッ素化したカーボン粒子	1	○	○	5 万以上	4~5 万	2 μ m 以下
28	"	5	○	○	"	"	"
29	"	10	○	○	"	"	"
30	"	20	○	○	"	"	"
31	"	30	○	○	"	"	"

【0176】比較例16~20

実施例27~31においてフッ化カーボン粒子に変えてフッ素化を行っていないケッチェンブラックECを用い、同様の手法で定着ローラを作製し、同様の評価を行なった。結果を表7に示す。

【0177】サーマルブラックよりも導電性がよいが、非粘着性の低下が起こるのは比較例11~15と同様である。

【0178】

【表7】

表 7

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数 (回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
比較例 16	ケッチェンブラック の未処理品	1	○	○	1~2万	1~2万	2~3 $\mu\text{m}$
17	"	5	×	×	—	—	—
18	"	10	×	×	—	—	—
19	"	20	×	×	—	—	—
20	"	30	×	×	—	—	—

## 【0179】実施例32~36

実施例27~31においてはPFAの粉体とフッ化カーボン粒子を単に混合するだけであった。実施例32~36では、ハイブリダイザ（奈良機械製作所製、NHS-O型）を周速80m/sの条件で10分間処理して複合粉体としてから粉体塗装した。えられた結果を表8に示す。

【0180】実施例7~31よりもさらにすぐれた性能を示す。これはフッ化カーボン粒子とPFAの混合が微視的にみても極めて良好に行なわれているため、静電塗装が均一に行なわれているためと考えられる。

## 【0181】

【表8】

表 8

	添加剤の種類	添加量 (重量%)	オフセット発生状態				摩耗量
			初 期		耐久回数 (回)		
			負帯電トナー	正帯電トナー	負帯電トナー	正帯電トナー	
実施例 32	ケッチェンブラックを フッ素化したフッ化 カーボン粒子をハイブ リダイズしたもの	1	○	○	5 万以上	5 万以上	2 μm 以下
33	"	5	○	○	"	"	"
34	"	10	○	○	"	"	"
35	"	20	○	○	"	"	"
36	"	30	○	○	"	"	"

## 【0182】実施例37

アセチレンブラック（デンカブラック、電気化学工業（株）製、商品名）120gを反応時間が2時間であることを除いて実施例1と同様の方法でフッ素化し、全体のフッ素化度0.18、表面のフッ素化度0.92、平均粒子径0.042  $\mu\text{m}$ のフッ化カーボン粒子をえた。

【0183】このフッ化カーボン粒子をポリテトラフルオロエチレン（ポリフロンディスパーションD-3、ダイキン工業（株）製、商品名）30重量部と界面活性剤（トリトンX-100、10%水溶液）2000重量部、アセチレンブラックのHNO<sub>3</sub>処理品40重量部とともに超音波ホモジナイザー（周波数38kHz、回転数1200rpm）を用いて分散・混合し、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 8.4重量部を加えて

混合し、凍結乾燥法（温度：-70℃→80℃）により乾燥し、この粉末を水素雰囲気下300℃、2時間加熱し界面活性剤を除き白金微粒子4重量部を担持させた。

【0184】つぎに、この白金担持粉末をプレス金型に充填し、その上に前記フッ化カーボン粒子70重量部とポリテトラフルオロエチレン30重量部とからなる供給層原料を加え、攪拌せずに380℃、600kg/cm<sup>2</sup>、3秒にてホットプレスし、面積100cm<sup>2</sup>、厚さ0.5mmのガス拡散電極の反応層をえた。このガス拡散電極の特性を表9に示す。

## 【0185】比較例21

実施例37において本発明のフッ化カーボン粒子に代えて未処理のアセチレンブラックを使用したほかは同様にし

てガス拡散電極を作製した。その特性を表9にあわせて示す。

#### 【0186】比較例22

塩化ビニル樹脂（電気化学工業（株）製、デンカビニールSS-110 S、商品名）30重量部、アセチレンブラック100重量部および水180重量部を混合造粒機により造粒し乾燥した。これを1300℃に保持した窒素ガス雰囲気炉内へ供給し、1時間焼成し炭素粉末109重量部をえた。この炭素粉末を本発明のフッ化カーボン粒子に代えて使用したほかは実施例37と同様にしてガス拡散電極を作製した。その特性を表9にあわせて示す。

#### 【0187】比較例23

実施例37において本発明のフッ化カーボン粒子に代えて比較例2に記載のフッ化カーボンを使用したほかは同様にしてガス拡散電極を作製した。その特性を表9にあわ

せて示す。

#### 【0188】比較例24

黒鉛粉末（SGP-25、（株）エスイーシー製、商品名、平均粒径25 $\mu$ m）12gをモネル製耐圧反応器に入れ、10Pa以下に真空引きした後、8.0gのフッ素ガスを導入し密封した。これを室温から400℃まで5℃/minにて昇温し、400℃で1時間保持した後、放冷した。反応器内を窒素にて置換後、生成物を取り出した。このものの全体のフッ素化度は0.19であった。実施例37において本発明のフッ化カーボン粒子を使用するかわりにこのフッ化カーボンを使用したほかは全く同様にしてガス拡散電極を作製した。その特性を表9にあわせて示す。

#### 【0189】

【表9】

表 9

	電気比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	ガス透過能 ( $10^{-3} \text{ ml (0.5atm O}_2\text{) / cm} \cdot \text{sec}$ )
実施例37	0.52	32.1
比較例21	0.40	20.0
比較例22	0.09	23.3
比較例23	1.86	35.8
比較例24	0.73	26.6

【0190】比較例21では電気比抵抗は充分な値ではあるが撥水性が不足しているのでガス透過能は充分ではない。

【0191】比較例22では、比較例21のばあいよりもカーボンブラック粒子内部の黒鉛結晶が発達したために、撥水性と電気比抵抗がともに改善されている。しかしながら、本発明のフッ化カーボン粒子と比較すると撥水性は不十分なレベルであるため、ガス透過能の改善も僅かにすぎない。また、黒鉛結晶が発達したために、かえって電解液に対する耐酸化性、耐腐食性が悪化しているという問題点が指摘される。

【0192】比較例23ではフッ化カーボンの優れた撥水性のため卓越したガス透過能を示している。しかしながらフッ化カーボンが電気的に絶縁体であるため電気比抵抗が高くなっている。

【0193】比較例24ではフッ化カーボンの優れた撥水性は充分に発揮されずガス透過能は比較例23のばあいよりも劣っている。導電性を有するため電気比抵抗は比較例23のばあいよりも優れているが、比較例21、22のばあいよりも劣っている。

【0194】実施例37では比較例23に匹敵するガス透過能を示し、比較例21に匹敵する電気比抵抗を示してい

る。また、その特性は長期にわたり持続性を有し、比較例21~24に比して卓越した性能を有するガス拡散電極とすることができる。

#### 【0195】実施例38

実施例37のガス拡散電極に撥水处理したカーボンペーパー（呉羽化学工業（株）製）を圧着したものを燃料極および酸素極に使用して図1に示す構成のリン酸型燃料電池を作製した。図1において1はSiC95%、PTFE5%とからなるマトリックスに55重量部のリン酸を含浸させたもの、2は熱媒を通すためのパイプ、3は集電板、4は本発明のガス拡散電極を用いた燃料極、5は同じく酸素極である。単電池の厚さは6mm、燃料ガスとしては水素を使用し、動作温度190℃で定電流放電させたときの電流密度-セル電圧特性を測定した。結果を表10に示す。

#### 【0196】比較例25~28

実施例38において実施例37のガス拡散電極に代えて比較例21、22、23、24のガス拡散電極を使用したほかは同様にしてリン酸型燃料電池を作製し、それぞれ比較例25、26、27、28とした。結果を表10にあわせて示す。

#### 【0197】

【表10】

表 10

		電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )			
		50	100	200	400
セル 電 圧 (V)	実施例 38	0.91	0.89	0.86	0.81
	比較例 25	0.85	0.78	0.74	0.55
	" 26	0.87	0.84	0.79	0.65
	" 27	0.89	0.86	0.81	0.71
	" 28	0.88	0.85	0.79	0.69

【0198】燃料電池における電流密度－セル電圧特性はガス拡散電極の電気比抵抗、ガス透過能の両方に依存する。すなわち、電気比抵抗が高いばあいには電流密度が増すにつれてオームの法則に従って電圧降下の割合が大きくなって行く。また、ガス透過能が低いばあいには電流密度が増すにつれ電極反応で消費されるガスの供給に遅れが生じ、特定の電流密度をこえると急にセル電圧が低下する現象が起こる。

【0199】以上から高負荷運転時におけるセル電圧、すなわち表10の400 mA/cm<sup>2</sup>でのセル電圧が燃料電池の性能を比較する指針となることが理解できる。表10より本発明のフッ化カーボン粒子を使用した燃料電池が最も高いセル電圧を示し、卓越した性能であることが示される。それは本発明のフッ化カーボン粒子が導電性と撥水性を高度なレベルであわせもち、電気比抵抗が小さい、ガス透過能の大きなガス拡散電極がえられるためである。また、この優れた性質は長期にわたって劣化することなく持続し、電極交換等のメンテナンスに費す労力費用も著しく低減しうる。

#### 【0200】実施例39

実施例37のガス拡散電極をニッケル製ネットに圧着したものを空気極とし、4規定の水酸化ナトリウム水溶液を電解液とし、評価中に使用し尽されないように充分大きな亜鉛板を負極として空気／亜鉛電池を作製した。

【0201】この電池を温度20℃、湿度60%RHの雰囲気下、75Ωの負荷にて連続放電し、端子電圧が0.9 Vに低下するまでの時間（寿命）を測定した。結果を表11に示す。

#### 【0202】比較例29～32

実施例39において実施例37のガス拡散電極に代えて比較例21、22、23、24のガス拡散電極を使用したほかは同様にして空気／亜鉛電池を作製し、それぞれ比較例29、30、31、32とした。結果を表11にあわせて示す。

#### 【0203】

#### 【表11】

表 11

	寿命 (時間)
実施例 39	18.9
比較例 29	10.1
" 30	12.3
" 31	14.2
" 32	13.2

【0204】空気／亜鉛電池においてもガス拡散電極の役割は燃料電池と同様であるので、電池の性能はリン酸型燃料電池に関する実施例38と対応したものとなる。実施例39、比較例29～32の評価結果における寿命の数値は、充分に大きな亜鉛板を負極としているので、実質的には高負荷時の分極特性の優劣を表わしている。

【0205】表11より明らかなように、本発明のフッ化カーボン粒子を使用した空気／亜鉛電池は卓越した寿命を示している。それは本発明のフッ化カーボン粒子が導電性と撥水性を高度なレベルであわせもつため、高負荷特性のすぐれたガス拡散電極が提供された結果といえよう。

#### 【0206】実施例40

実施例37において使用したものと同一フッ化カーボン粒子30重量部を界面活性剤（トリトンX-100、10%水溶液）100重量部に超音波ホモジナイザーにより分散させた。

【0207】純度99.5%以上のランタン（La）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）と希土類含有量98%以上のミッシュメタル（Mm）の各々の金属をLa<sub>0.2</sub>Mm<sub>0.8</sub>Ni<sub>3.6</sub>Co<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.4</sub>の合金組成となるように秤量し、高周波誘導加熱溶解炉を用いて均質な合金を作製した。この合金を不活性ガス中で熔融状態のまま20000rpmで高速回転する円盤上に滴下することにより平均粒径60μmの球状の水素吸蔵合金粉末をえた。この粉末をさらに80℃の水酸化カリウム水溶液（比重1.30）に5時間浸漬し、水洗・乾燥した。

【0208】この粉末100gに対して2重量%のポリビニルアルコール水溶液を25g加えてペースト状に練合し、つぎにこのペーストを多孔度95～96%の発泡状ニッケル多孔体内へ均一に充填し乾燥した。その後、500kg

／ $\text{cm}^2$  の圧力で加圧し、ニッケルリードをスポット溶接した。その後前述のフッ化カーボン粒子分散液に浸漬し、乾燥したものを負極とした。正極としては、過剰の電気容量を有する公知の発泡メタルに水酸化ニッケルを充填したものを使用した。電解液としては比重1.20の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを30g／リットル溶解したものを使用した。セパレータとしてはスルホン化処理したポリプロピレン不織布を使用した。これらの負極、正極、セパレータを渦巻状に巻き、単2サイズの容器に入れ、電解液を注入してから封口し、3000mA hのニッケル／水素蓄電池を作製した。

【0209】この蓄電池を20℃定温下にて1サイクル目の充電電流を300 mAで15時間、2～5サイクル目は600 mAで7.5 時間、6サイクル目から1000mAで4.5 時間の条件で充電を行なった。放電は600 mAで端子電圧が0.9 Vになるまで行ない、電池のサイクル寿命を調べ

た。また、電池の底部を開口し、圧力センサーをとりつけて電池の内圧を測定した。結果を表12に示す。

#### 【0210】比較例33

実施例40において、本発明のフッ化カーボン粒子の分散液のかわりにポリテトラフルオロエチレン分散液（ポリフロンディスパージョンD-1、ダイキン工業（株）製、商品名）を使用して同様にニッケル／水素蓄電池を作製し、同様に評価した。結果を表12にあわせて示す。

#### 【0211】比較例34

実施例40において、本発明のフッ化カーボン粒子に代えて比較例2のものをを用いたほかは全て同様にニッケル／水素蓄電池を作製し、評価した。結果を表12にあわせて示す。

#### 【0212】

#### 【表12】

表 12

	10 サイクル目		100 サイクル目	
	充電時のピーク 内圧 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	放電容量 (mAh)	充電時のピーク 内圧 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	放電容量 (mAh)
実施例 40	3.1	3032	5.7	3001
比較例 33	5.5	3004	9.4	2650
比較例 34	3.3	3018	6.5	2880

【0213】比較例33においてはフッ素樹脂の撥水性がフッ化カーボンよりも劣るため10サイクル目でのピーク内圧が最も高くなっており、化学安定性に劣るため100サイクル目での劣化も著しいものとなっている。

【0214】比較例34においてはフッ化カーボンのすぐれた撥水性、化学安定性により3層界面が長時間安定に存在しうるため比較例33のばあいよりも内圧の上昇が長期にわたって抑制されサイクル寿命が長くなっている。

【0215】実施例40では10サイクル目では比較例34の完全にフッ素化されたフッ化カーボンのばあいと顕著な差はみられなかったが電池の内部抵抗が低いため、放電時の電圧降下が遅く結果としてサイクル寿命がより長くなっており本発明の有用性が示される。

#### 【0216】

【発明の効果】本発明のフッ化カーボン粒子は、粒子全体のF／Cが低く、粒子表面のF／Cが高く低比重でかつ粒度分布が狭いので、分散性や粉末流動性に優れており、また、コントロール可能な導電性と帯電特性を有しており、たとえば、樹脂、ゴム、グリースなどの複合材料への分散性が優れている。また、内部に比して表面が高度にフッ素化されているので、従来のフッ化カーボン粒子同様の撥水性、撥油性、非粘着性、潤滑性を備える。さらに、本発明のフッ化カーボン粒子は、製造する際のフッ素使用量が少ないので従来のフッ化カーボン粒子より低コストで製造することができる。また、種々の複合材料をつくることができる。

【0217】本発明のトナー添加剤は、粉体としての流動性に優れトナーに良好に分散するので、キャリア表面へのトナーの付着量を少なくし、感光体表面に残留したトナーのクリーニング性を向上させる。

【0218】本発明のキャリア被覆層添加剤を用いると、耐摩耗性とトナースペント性に優れトナー帯電量がばらつきを生じさせない。また粒子の形状が球形で均一であり粒度分布が狭いので、キャリアへの付着性がよく、摩擦などにより破壊されたりキャリアから剥離することがない。

【0219】本発明の定着ローラはホットオフセットと静電オフセットの両方が発生せず、長期の使用においてもこの性能が持続しうる。

【0220】本発明のガス拡散電極は、ガス透過能にすぐれ、かつ内部抵抗が低いため、高電流密度における性能が特にすぐれている。また、すぐれた耐酸化性、耐腐食性を有するため長寿命である。

【0221】本発明のリン酸型燃料電池は、高負荷運転時にもセル電圧の低下が小さく、かつ長寿命である。

【0222】本発明の空気電池は、高負荷特性にすぐれ、長期の使用においても電極の劣化が少ない。

【0223】本発明のアルカリ蓄電池は急速充電性能にすぐれ、充放電サイクル寿命が長い。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリン酸型燃料電池の構造の一例を示す概略斜視図である。

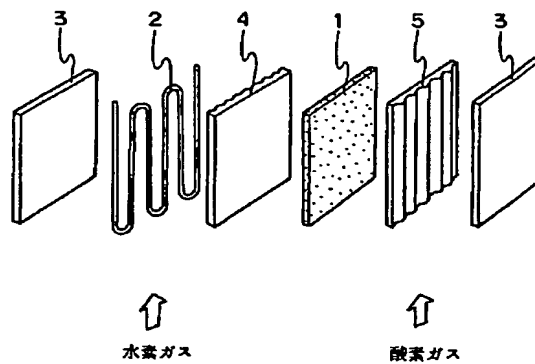


【符号の説明】

4 燃料極

5 酸素極

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/00	P A A	6904-4 J		
	P B H	6904-4 J		
C 0 9 D 5/00	P P G	6904-4 J		
	P P K	6904-4 J		
	P P M	6904-4 J		
	P Q W	7211-4 J		
G 0 3 G 9/08				
	1 0 1			
	1 0 3			
// C 0 8 K 3/04	K A B	7242-4 J		

this Page blank (uspio)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

this Page Blank (uspto)